Prepn. of solid washing and cleaning compsn. with high bulk wt. - by combining solid anionic surfactant, builder and alkali with liq. mixt. of nonionic tenside and structure breaker e.g. polyethylene glycol

Patent Number: DE4124701

International patents classification: C11D-011/00 C11D-017/06 C11D-001/83 C11D-003/20

Abstract

DE4124701 A In prepn. of solid washing by combining (a) anionic tensides, builders and alkalising agents as solid components, and (b) niotensides as liq. components, with simultaneous or later shaping and drying, the niotensides are used in admixture with (c) a structure breaker, in ratio by wt. of (b):(c) of 10-1:1.

(a) The anionic tensides are pref. solids, liqs. or pastes. (b) The niotensides are ethoxylates of 8-20C aliphatic alcohols with 1-15 EO. The tenside content is 20-45 wt.%, pref. 5-40% (8-35%) of anionic tenside and 1-15% (2-10%) of niotenside, in ratio by wt. of anionic:nonionic tenside of at least 1:1 (2-6:1). (c) The structure breaker is polyethylene glycol and/or polypropylene glycol and/or (di)sulphates and/or (di)sulphosuccinates of these. ADVANTAGE - Dissolution is more rapid at 15-60 deg.C, and processing is simplified (Dwg.0/0)

EP-595946 B A process for the prodn. of solid detergents of high bulk density by combining solid and liq. detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and opt. drying excluding spray drying, anionic surfactants, builders and alkalising agents being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liq. constituents, characterised in that, to improve dissolving behaviour and to facilitate incorporation, the liq. nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixt. with a structure breaker selected from the gp. of lower polyalkylene glycols derived from linear or branched glycols contg. 2 to 6 carbon atoms, sulphates and disulphates of it, water-soluble salts of mono- and/or disulphosuccinates of lower polyalkylene glycols or mixts of it, adducts of about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol essentially contg. 8 to 20 carbon atoms, ethoxylated vicinal internal alkanediols or alkane-1,2-diols contg. 8 to 18 carbon atoms and 4 to 15 moles of ethylene oxide per mole of diol, modified nonionic surfactants contg. a terminal acid group, alkylene glycol monoalkyl ethers corresp. to the general formula RO (CH2CH2O)nH in which R is a gp. contg. 2 to 8 carbon atoms and n is a number of 1 to 8, and water in a ratio by wt. of liq. nonionic surfactant to structure breaker of 10:1 to 1:2. (Dwg.0/0)

• Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s): JACOBS J; KUEHNE N; PAWELCZYK H; VOGT G

• Publication data:

Patent Family: DE4124701 A1 19930128 DW1993-05 C11D-

011/00 8p * AP: 1991DE-4124701 19910725

WO9302176 A1 19930204 DW1993-07 C11D-017/06 Ger 31p AP: 1992WO-EP01616 19920716 DSNW: JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE EP-595946 A1 19940511 DW1994-19 C11D-017/06 Ger FD: Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL

JP06509369 W 19941020 DW1995-01 C11D-017/06 8p FD: Based on WO9302176 AP: 1992WO-EP01616 19920716; 1993JP-0502585 19920716

EP-595946 B1 19970312 DW1997-15 C11D-017/06 Ger 13p FD: Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL DE59208196 G 19970417 DW1997-21 C11D-017/06 FD: Based on EP-595946; Based on WO9302176 AP: 1992DE-5008196 19920716; 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716

ES2098520 T3 19970501 DW1997-24 C11D-017/06 FD: Based

on EP-595946 AP: 1992EP-0916049 19920716 <u>Priority n</u>°: 1991DE-4124701 19910725

Covered countries: 18
Publications count: 7

Cited patents: EP-208534; EP-337330; EP-402112; US3849327;

WO9102047

• Accession codes :

Accession N°: 1993-037404 [05] Sec. Acc. n° CPI: C1993-016921 • Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-

W12B D11-D03 E10-H01D

Derwent Classes: A97 D16 D25 E17

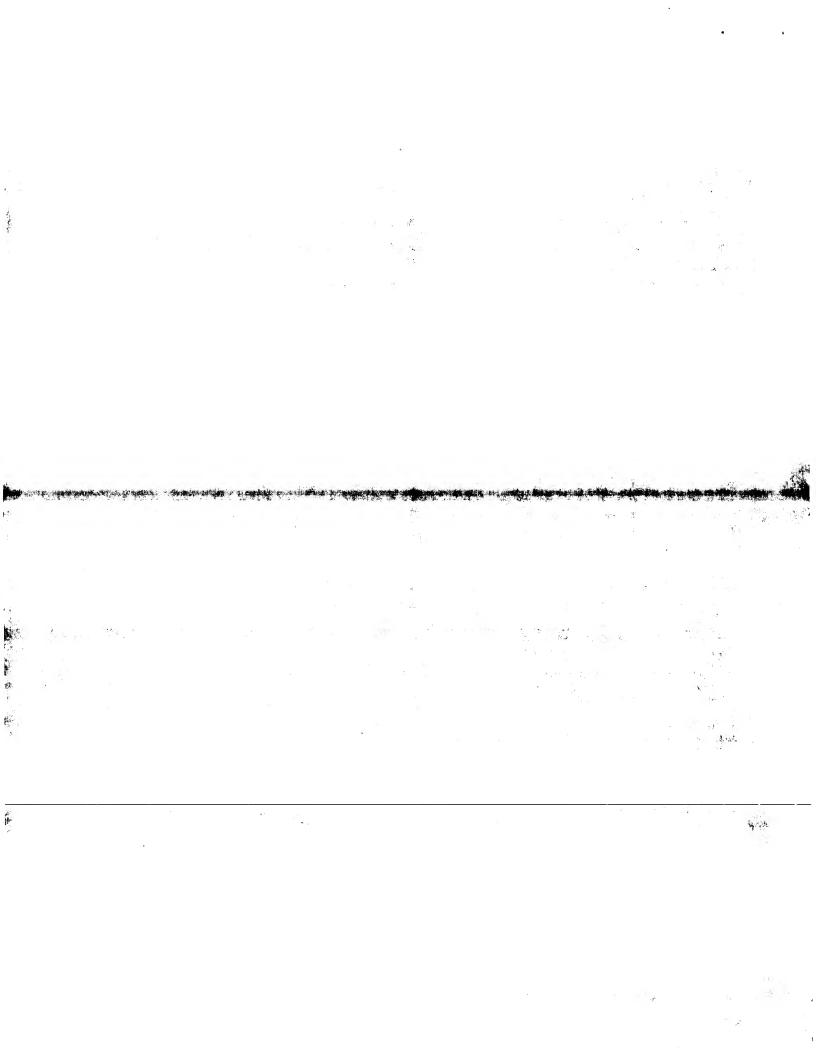
Compound Numbers: 9305-A3601-M
9305-A3601-U 9305-A3602-M 9305-A3602-U 9305-A3603-W
9305-A3604-M 9305-A3604-U

• Update codes :

Basic update code :1993-05

Equiv. update code :1993-07; 1994-19;

1995-01; 1997-24



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C11D 17/06, 11/00, 1/83

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1993 (04.02.93)

WO 93/02176

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/01616

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juli 1992 (16.07.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 24 701.9

25. Juli 1991 (25.07.91)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHNE, Norbert [DE/ DE]; Dürerstraße 63, D-5657 Haan (DE). PA-WELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-4000 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00 13, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). ·

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING HIGH-BULK-DENSITY WASHING AGENTS WITH IMPROVED DISSOLVING

SPEED

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT

(57) Abstract

The invention concerns the production of high-bulk-density solid washing and cleaning agents with improved dissolving speed, produced by mixing solid and liquid washing-agent raw materials and, at the same time or subsequently, modifying the form of the particles in the mixture and, if required, drying it. Anionic surfactants, builders and alkalisation agents are added as the solid components, and non-anionic surfactants as the liquid components. To improve the dissolution behaviour and to facilitate mixing, the liquid non-ionic surfactants are used intimately mixed with a structure breaker in the ratio by wt. of non-ionic surfactant: structure-breaker of 10:1 to 1:2. Preferred structure-breakers are poly(ethylene glycol) or poly(propylene glycol) with a relative molecular weight between 200 and 12,000, addition products produced by reacting about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol with substantially 8 to 20 carbon atoms, and mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit werden durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, dadurch erhalten, das man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid: Strukturbrecher von 10:1 bis 1:2 einsetzt. Bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher sind Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 12 000, Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen aus diesen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE BF BC BJ	Osterreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin	FI FR GA GB GN GR HU	Finnland Frankreich Galbon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn	MN MR MW NL NO PL RO RU	Mongolei Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Polen Rumänien Russische Föderation	
BR CA	Brasilion Kanada	iE IT	Irland İtalicn	SD	Sudan	
CF CG CH CI CM CS DE* DK	Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kameron Tschechoslowakei Deutschland Dänemark Smannen	JP KP KR LI LK LU MC MG MI	Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Lusemburg Monaco Madagaskar Mali	SE SN SU TD TC US	Schweden Senegal Sowiet Union Tschad Togo Vereinigte Staaten von Amerika	

WO 93/02176 PCT/EP92/01616

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHUTTGEWICHT UND VERBESSERTER LOSEGESCHWINDIGKEIT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel, die sich durch eine verbesserte Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen, auszeichnen.

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. Mittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, weisen oft aufgrund ihrer kompaktierten Form und aus der daraus resultierenden geringeren Oberfläche eine geringere Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen um 15 bis 60 °C, auf als Mittel mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die aber ein Schüttgewicht von beispielsweise nur 300 g/l besitzen.

Es ist auch bekannt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 7049 ist bekannt, daß die Viskosität von ethoxylierten Fettalkoholen, die beim Verdünnen mit Wasser Gele bilden, durch den Zusatz von ethoxylierten Alkandiolen verringert werden kann.

Die EP 208 534 beschreibt sprühgetrocknete Granulate mit verbessertem Löseverhalten. Dies wird dadurch erreicht, daß die wäßrige Aufschlämmung, welche sprühgetrocknet wird, Polyacrylat und insbesondere eine Mischung aus Polyacrylat, Polyethylenglykol und Niotensid enthält.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei

ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Es wurde jedoch nicht erkannt, daß durch den gezielten Einsatz bestimmter Mengen an Hilfsflüssigkeiten das Auflöseverhalten der verdichteten Granulate positiv beeinflußt werden kann.

Während die verringerte Lösegeschwindigkeit bei der maschinellen Anwendung der Mittel weniger störend ist, werden diese Mittel bei ihrer manuellen Anwendung, beispielsweise bei der Anwendung im Handwaschbecken, vom Verbraucher im allgemeinen nicht akzeptiert.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein festes Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht herzustellen, das übliche Inhaltsstoffe, einschließlich ethoxylierter Alkohole als nichtionische Tenside, enthält und das bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C eine verbesserte Lösegeschwindigkeit aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Lösegeschwindigkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht und üblicher Zusammensetzung dadurch verbessert werden kann, daß die als nichtionischen Tenside eingesetzten flüssigen ethoxylierten Alkohole bei der Herstellung der Mittel in einer bestimmten Form in das Verfahren eingebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, und bei dem man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid: Strukturbrecher von 10: 1 bis 1: 2 einsetzt.

WO 93/02176 PCT/EP92/01616

Die flüssigen nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie zum Beispiel aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kön-Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Cg-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-Alkohol mit 5 EO.

Als Strukturbrecher eignet sich eine Reihe sowohl fester als auch flüssiger Substanzen, die hydrophil, wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Geeignet sind beispielsweise niedere Polyalkylenglykole, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12 000 aufweisen. Insbesondere sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4 000 bevorzugt, wobei die flüssigen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 2 000 und insbesondere zwischen 200 und 600 besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ebenso sind die Sulfate und insbesondere die Disulfate von niederen Polyalkylenglykolethern und zwar insbesondere des Polyethylenglykols und des 1,2-Polypropylenglykols geeignet. Besonders bevorzugt sind dabei die Sulfate und/oder Disulfate, die sich von Polyethlyenglykolen und Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000 ableiten. Die Disulfate stammen dabei in der Regel von Polyglykolethern, wie sie – bewirkt durch geringe Wasserspuren – bei der Oxalkylierung von alkoholischen Komponenten entstehen können, ab.

Eine weitere Gruppe der geeigneten Strukturbrecher besteht aus den wasserlöslichen Salzen von Mono- und/oder Disulfosuccinaten der niederen Polyalkylenglykolether. Besondere Bedeutung besitzen dabei wiederum die entsprechenden Polyethylenglykolether- und Polypropylenglykolether- Verbindungen, wobei Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyglykolethern mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000, insbesondere zwischen 1 000 und 4 000, besonders bevorzugt sind.

Für die Verwendung der anionisch modifizierten Polyalkylenglykolether als Strukturbrecher kommen beliebige Salze, vorzugsweise jedoch die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze, sowie Ammoniumsalze und/oder Salze von organischen Aminen, beispielsweise von Triethanolamin, in Betracht. Die für die praktische Anwendung wichtigsten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze der Sulfate, Disulfate, Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykolether und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykolether bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten sowie den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Sulfodisuccinaten.

Weiterhin sind im Sinne dieser Erfindung geeignete und bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis etwa 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, die seit langem bekannt Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittels darstellen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für besonders bevorzugte Strukturbrecher aus der Gruppe der hochethoxylierten Alkohole sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO. Ebenso ist es bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die hochethoxylierte Alkohole enthalten, beispielsweise Mischungen aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2 000.

Weitere geeignete Strukturbrecher sind ethoxylierte, vicinale innenständige Alkandiole oder 1,2-Alkandiole mit einer Kohlenstoffkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Diol. Dabei ist es möglich, daß nur eine der beiden OH-Gruppen oder beide OH-Gruppen des Alkandiols ethoxyliert sind.

Weiterhin sind als Strukturbrecher modifizierte nichtionische Tenside mit einer endständigen Säuregruppe geeignet. Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, insbesondere um Fettalkohole, bei denen eine OH-Gruppe in eine Gruppe mit einer Carboxylgruppe umgewandelt wurde. Zu den nichtionischen Tensiden mit endständiger Säuregruppe gehören somit Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid. Beispiele für säureterminierte nichtionische Tenside sind die bekannten Polyethercarbonsäuren und Ester beziehungsweise Halbester von C8-C18-Alkoholen mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Citronensäure.

Eine weitere Gruppe geeigneter Strukturbrecher besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in der R einen Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe der Zusatzstoffe sind Ethylenglykolmonoethylether und Diethylenglykolmonobutylether.

Ebenso ist auch Wasser ein prinzipiell geeigneter Strukturbrecher. Der Einsatz von Wasser als Strukturbrecher ist jedoch weniger bevorzugt. So wird in den meisten Fällen angestrebt, den freien Wassergehalt in den Mitteln so gering wie möglich zu halten, um möglichst hohe Wirkstoffkonzentrationen in den Mitteln zu erreichen. Zu diesem Zweck werden häufig wasserfreie Inhaltsstoffe, beispielsweise wasserfreie Soda oder zumindest teilweise entwässerter Zeolith, eingesetzt, die im Stande sind, freies Wasser zu binden. Es ist daher offensichtlich, daß Wasser ein weniger geeigneter Strukturbrecher ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der eintretenden inneren Trocknung des Mittels an Wasser verarmen, so daß der positive Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit nach einer Lagerzeit bei der Anwendung nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen kommt.

Erfindungsgemäß werden die flüssigen Niotenside, insbesondere die ethoxylierten Fettalkohole in inniger Vermischung mit dem Strukturbrecher eingesetzt. Diese innige Vermischung wird dadurch erreicht, daß man entweder eine homogene Lösung oder eine Dispersion aus den erfindungsgemäß eingesetzten flüssigen Niotensiden und den hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern herstellt. Überraschenderweise bewirken die Zusatzstoffe bereits in sehr geringen Mengen, beispielsweise um 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die gewünschte Verbesserung der Lösegeschwindigkeit der fertigen Wasch- und Reinigungsmittel, so daß sie vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid: Strukturbrecher von 8:1 bis 1:1,5 eingesetzt werden.

Diese Lösungen oder Dispersionen aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher können in allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1-000-g/l, hergestellt werden und die als nichtionische Tenside flüssige ethoxylierte Alkohole nach der erfindungsgemäßen Definition enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granulierverfahren, in denen entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und

Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit der erfindungsgemäßen Lösung beziehungsweise Dispersion beaufschlagt wird. Ebenso ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Waschund Reinigungsmitteln zusammen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Lösung oder Dispersion, die auf einen Träger, insbesondere auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert wird.

Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, das ausführlich in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 beschrieben wird. Dabei wird ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreBt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässerige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

Erfindungsgemäß können die Lösungen oder Dispersionen aus flüssigen Niotensiden und hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern dabei entweder als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind ein Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead besteht, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Lösung oder der Dispersion in flüssiger Form, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herder Verarbeitung auch bei stellung des Vorgemisches, aber plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Lösungen beziehungsweise Dispersionen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch Extrusion unter hohem Druck eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid: Strukturbrecher in den Lösungen oder Dispersionen 10: 2 bis 1: 1 und insbesondere 10: 3 bis 10: 8 beträgt.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die

gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielweise Perborat - Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzupudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hoch-

konzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 μ m bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Diese Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C und insbesondere zwischen 20 und 45 °C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 20 bis 45 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (Cg-C15-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-C18-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C12-C18-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C10-C20-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte Cg-C11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Aniontenside in Form einer wäßrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäß eingesetzten Strukturbrechern ergibt sich daraus zwangsläufig. Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, an Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 1 500.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid: nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise mindestens 1: 1 und insbesondere 1: 1 bis 6: 1, beispielsweise 2: 1 bis 6: 1.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-0-(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in

2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Çalciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm (MeBmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger Slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird. Dabei ist es möglich, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise getrockneten masterbatch einzusetzen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200-000, vorzugsweise-50-000-bis-120-000, bezogen-auf freie Säure. Einbesonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil

der 50 Säure mindestens % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate, Carbonate oder Silikate; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na₂O: SiO₂ von 1: 1 bis 1: 4,0, eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich. Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

ç

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na=Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose_und_deren_Gemischesowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibjerende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C12-C20-Alkylaminen und C2-C6-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen,

beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompaktierter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus 2 000 g Co-C13-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz-Pulver (90 Gew. -% Aktivsubstanz), 2 250 g C12-C18-Fettalkoholsulfat-Pulver (91 Gew.-% Aktivsubstanz), 200 g C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 3 700 g Wessalith P^(R) (Zeolith NaA: Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 650 g wasserfreies Natriumcarbonat, 880 g Sokalan CP5(R)-Pulver (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure, 95 Gew.-% Aktivsubstanz; Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), 1 650 g eines Schauminhibitorkonzentrats, enthaltend 8 Gew.-% Silikonöl und 58 Gew.-% Natriumsulfat sowie 20 Gew.-% Wasserglas als anorganische Träger, sowie 2 100 g Natriumperborat-Monohydrat vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit einer Mischung aus 330 g C_{12} - C_{18} -Fettalkohol mit 5 EO, 200 g Talgfettalkohol mit 5 EO und 250 g Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 780 g einer 35 Gew.-%igen wässerigen Natriumsilikatlösung (Na₂0 : SiO₂ 1 : 3,0) und 165 g einer 30 Gew.-%igen wässerigen Lösung des 1-Hydroxyethan-1,1diphosphonsäure-tetranatriumsalzes. Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45 °C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1.2 mm extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/ Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde 1 Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 120 °C in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1.6 mm abgesiebt. Der Anteil oberhalb 1,6 mm lag unter 3 %. Das erhaltene Granulat besaß ein Schüttgewicht von 820 g/l.

Die Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestimmt:

In ein 1 Liter-Glasgefäß wurden 500 g demineralisiertes Wasser (20 °C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Waschmittelgranulats zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte solange, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit bis zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des gesamten Granulats (100 %). Die Lösezeit bei 90%iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt.

Die Lösezeit des erfindungsgemäßen Granulats betrug bei 20°C und 90%iger Auflösung 2,20 Minuten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Vorgemisch derselben Zusammensetzung wie im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellt, wobei jedoch die ethoxylierten Alkohole und das Polyethylenglykol nicht in einer Mischung, sondern separat nacheinander zugegeben wurden.

Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate VI betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V1 bei 20 °C und 90%iger Auflösung betrug 3,77 Minuten.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel ein Vorgemisch hergestellt, das die gleichen Bestandteile in denselben Mengen wie im erfindungsgemäßen Beispiel enthielt, mit der Ausnahme, daß auf den Zusatzstoff Polyethylenglykol verzichtet wurde. Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen

Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V2 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V2 betrug bei 20 $^{\circ}$ C und 90 $^{\circ}$ iger Auflösung 3,85 Minuten.

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid: Strukturbrecher 10: 1 bis 1: 2 einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher ethoxylierte C_8 - C_{18} -Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO eingesetzt werden.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige nichtionische Tenside ethoxylierte aliphatische Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol eingesetzt werden.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 8 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine innige Vermischung aus ethoxyliertem Alkohol und Strukturbrecher in einem

Gewichtsverhältnis ethoxylierter Alkohol : Strukturbrecher von 10 : 2 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 3 bis 10 : 8 einsetzt.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in Mengen von 20 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Niotenside, jeweils bezogen auf das Mittel, einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid: Niotensid vorzugsweise mindestens 1: 1 und insbesondere 1: 1 bis 6: 1 beträgt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an Seife einsetzt.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile ein optischer Aufheller und ein blauer Farbstoff eingesetzt werden.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-monohydrat in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Bestandteile (co-)polymere Polycarboxylate in fester oder flüssiger Form einsetzt.
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.

- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden.
- 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator und die Enzyme in kompaktierter Form als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters oder über eine Pelletpresse erhalten werden, eingesetzt werden.
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung mit der innigen Vermischung aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher beaufschlagt wird.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der Lösung oder-Dispersion-aus-flüssigem-Niotensid-und-Strukturbrecher, die aufeinen Träger, vorzugsweise auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert werden.
- 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet,

daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 92/01616

	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.	Cl. 5: C11D 17/06; C11D 11/00; C	C11D 1/83	
According	o International Patent Classification (IPC) or to bo	th national classification and IPC	
B. FIEI	DS SEARCHED		
	cumentation searched (classification system followed	by classification symbols)	
Int. (C1. 5: C11D		•
Documentati	on searched other than minimum documentation to the		1 7 1
	on sevience one, may minimum recimenation to the	extent that such documents are included in i	he fields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, search	terms used)
	9		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Α	WO, A, 9 102 047 (HENKEL)	***	1-19
Ì	21 February 1991		
	cited in the application see the whole document	•	
A	ED A 0 227 220 (HERE)		
^	EP, A, 0 337 330 (HENKEL) 18 October 1989		1,4,7-9,
l			11-13, 17-19
	see page 3, line 3 - page 5, l claim 1; example	line 16	
Α -	EP, A, 0 208 534 (PROCTER & GA	AMBLE)	1,2,4,9,
	14 January 1987	•	13,17
	cited in the application see page 3, line 15 - page 4,	line 13.	
	claims 1,3,7	1110 10,	
	•-	1	
1	•	-/ ***	
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
'A" document to be of p	tegories of cited documents: defining the general state of the art which is not considered rticular relevance	the principle of theory underlying the	ation but cited to understand
'L" document cited to e	ument but published on or after the international filing date which may throw doubts on priority claim(s) or which is stablish the publication date of another citation or other	considered novel or cannot be consid	ered to involve an inventive
special rea	son (as specified). referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance: the	claimed invention cannot be
means	published prior to the international filing date but later than	combined with one or more other such o	ocuments, such combination
the priorit	date claimed	"&" document member of the same patent	
	ual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report
05 JANU	ARY 1993 (05.01.93)	11 JANUARY 1993 (11.01.	93)
ame and mai	ing address of the ISA/	Authorized officer	
	N PATENT OFFICE	· ·	
acsimile No.		Telephone No.	,
m PCT/ISA/	210 (second sheet) (July 1992)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/01616

C (Continual	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	T
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Α	EP, A, O 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12 December 1990 see claim 1	1,2,4, 7-9
A	US, A, 3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19 November 1974 see column 9, line 58 - column 10, line 5; example 5	1,9,10, 17,19
	•	
	•	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201616 SA 62295

This armex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	1	Patent family member(s)		
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- DE-A- EP-A- WO-A-	3926253 4010533 0486592 9115567	14-02-91 10-10-91 27-05-92 17-10-91	
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- JP-A- US-A-	3812530 1311200 5149455	26-10-89 15-12-89 22-09-92	
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-12-91	
EP-A-0402112	12-12-90	AU-A- CA-A- CN-A- JP-A- US-A-	5696590 2017922 1048408 3072600 5152932	13-12-90 09-12-90 09-01-91 27-03-91 06-10-92	
US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-02-77	

		INTERNATIONALER R	RECHERCHENBERICHT Internationales Aktenzeiche	PCT/EP 92/01616
			hreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeb	ක) ⁶
	Internationalen Patent . 5 C11D17/0	classifikation (IPC) oder nach der natio 6; C11D11/00;	onalen Klassifikation und der IPC C11D1/83	
IL RECHE	RCHIERTE SACHGE	BIETE		
		Recherchies	rter Mindestpriifstoff 7	
Klassifika	ittonssytem		Klassifikationssymbole	
Int.Kl	. 5	C11D		
			stoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese zhierten Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSC	HLAGIGE VEROFFE	NTLICHUNGEN 9		
Art.°	Kennzeichnung de	Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	ch unter Angabe der maligeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	21. Feb in der siehe d EP,A,O	102 047 (HENKEL) ruar 1991 Anmeldung erwähnt as ganze Dokument		1-19
	siehe S 16; Ans	ober 1989 eite 3, Zeile 3 - Seipruch 1; Beispiele		11-13, 17-19
A	14. Jan in der siehe S	208 534 (PROCTER & (uar 1987 Anmeldung erwähnt eite 3, Zeile 15 - Se prüche 1,3,7		13,17
"A" Ve de "E" ain tu	arbffentlichung, die den finiert, aber nicht als bieres Dokument, das le onalen Anmeldedatum vortifentlichung, die geeifelhaft erscheinen zu milichungsdatum einer zu mitichungsdatum einer veröffentlichung deren besonderen Grun eröffentlichung, eine Auszieht vortifentlichung, eine Auszieht vortifentlichung, die vor	gegebenen Veröffentlichungen 10 : alligemeinen Stand der Technik ersonders bedeutsam anzuschen ist loch erst am oder nach dem interna- eröffentlicht worden ist met ist, einen Prioritätsanspruch lassen, oder durch die das Veröf- nderen im Recherchenbericht ge- belegt werden soll oder die aus einem d angegeben ist (wie ausgeführt) auf eine mündliche Offenbarung, stellung oder andere Maßnahmen dem internationalen Anmeldeda- spruchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de meistedatum oder dem Prioritätsdatus ist und mit der Anmeldung nicht kol Verständnis des der Erfindung zugnoder der ihr zugrundeliegenden Thet "X" Veröffentlichung von besonderer Beste te Erfindung kann nicht als neu ode keit beruhens betrachtet wersen "Y" Veröffentlichung von besonderer Beste te Erfindung kann nicht als auf erfir ruhend betrachtet werden, wenn die einer oder menneren anderen Veröffigorie in Verbindung gebracht wird u einen Fachmann nabeliegend ist "A" Vertiffentlichung, die Mitglied derse	im veröffentlicht worden in indicieren ondern nur man undeliegenden Prinzips orie angegeben ist deurung; die beanspracher auf erfinderischer Tätigedeutung; die beanspruchenderischer Tätigkeit beveröffentlichung mit entlichungen dieser Kateund diese Verbindung für
IV. BESC	HEINIGUNG			
Datum des	Abschlusses der intern	ationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	යා අදා සා න් වේ

11. 01. 93

05.JANUAR 1993

Internationale Recherchenbehörde

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

EUROPAISCHES PATENTAMT

GRITTERN A.G.

Formblett PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

	AGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Art ^a	EP,A,O 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12. Dezember 1990 siehe Anspruch 1 US,A,3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.)	1,2,4, 7-9	
	19. November 1974 siehe Spalte 9, Zeile 58 - Spalte 10, Zeile 5; Beispiel 5	17,19	
		ii	
	*		
		*	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201616 SA 62295

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- DE-A- EP-A- WO-A-	3926253 4010533 0486592 9115567	10- 27-	-02-91 -10-91 -05-92 -10-91	
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- JP-A- US-A-	3812530 1311200 5149455	15-	-10-89 -12-89 -09-92	
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-	12-91	
EP-A-0402112	12-12-90	AU-A- CA-A- CN-A- JP-A- US-A-	5696590 2017922 1048408 3072600 5152932	09- 09- 27-	12-90 12-90 01-91 03-91 10-92	
US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-	02-77	

THIS PAGE BLANK (USPTO)